

384
340

114

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE

Elastomeri da polimeri e copolimeri clorosolfonati delle alfa-olefine

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - MAGGIO 1960 - pag. 463

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE

Elastomeri da polimeri e copolimeri clorosolfonati delle alfa-olefine

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - MAGGIO 1960 - pag. 463

Elastomeri da polimeri e copolimeri clorosolfonati delle alfa-olefine

Vengono riportati i risultati ottenuti nelle prove di clorosolfonazione e successiva vulcanizzazione delle poli- α -olefine atattiche e dei copolimeri dell'etilene con le α -olefine.

La vulcanizzazione di tali polimeri tramite la clorosolfonazione è stata impiegata soprattutto per una prima valutazione delle loro proprietà elastomeriche in funzione della loro costituzione chimica e della loro struttura. Ciò è stato reso possibile dal basso contenuto in gruppi cloro e clorosolfonici necessari per una buona vulcanizzazione, dall'alto peso molecolare e dall'assenza di cristallinità dei polimeri esaminati.

Già all'inizio del 1954, appena realizzata nel nostro Istituto la produzione di alti polimeri lineari testacoda delle alfa-olefine, con processi che abbiamo definito anionici coordinati, erano stati trovati dei metodi per la separazione dei polimeri cristallini aventi struttura stericamente regolare (isotattici) da quelli amorfi (atattici) e per la loro produzione diretta; contemporaneamente è stata intrapresa una serie di ricerche concernenti la trasformazione dei nuovi polimeri, ed in particolare di quelli amorfi, in elastomeri (4).

Data la notevole varietà di nuovi polimeri di cui siamo in breve tempo venuti in possesso, venne eseguita un'indagine preliminare per valutare quale tipo di polimero o copolimero delle alfa-olefine fosse più promettente per il suo impiego come elastomero. Si era allora ritenuto utile far precedere tale indagine allo studio ed alla messa a punto di nuovi processi che consentissero una vulcanizzazione facile ed economica dei polimeri che si possono considerare come completamente saturi.

I polimeri olefinici da noi più studiati sono stati: polipropilene, polibutene-1, polipentene-1, poliesene-1 ed i copolimeri etilene-propilene ed etilene-butene.

Le proprietà elastomeriche di tali polimeri dipendono dalla flessibilità della catena macromolecolare e dalla loro temperatura di transizione del secondo ordine. Le poli-alfa-olefine atattiche ed in particolare il polipropilene presentano a temperatura ambiente proprietà dinamiche simili a quelle del poliisobutilene, malgrado la presenza di un solo gruppo alchilico laterale per unità monomerica, invece dei due gruppi metile della catena di poliisobutilene. Ciò può essere imputato alla più elevata temperatura di transizione del secondo ordine delle poli-alfa-olefine atattiche nei confronti di quella del poliisobutilene.

Il polietilene lineare presenta invece una catena priva di gruppi laterali, che possiede un'elevata flessibilità a causa della limitata barriera di potenziale che si oppone alla rotazione del legame CH_2-CH_2 (5). A temperature inferiori a 137 °C però il polietilene lineare presenta un'elevata tendenza alla cristallizzazione; ciò impedisce il manifestarsi di proprietà elastomeriche a meno che la catena non venga modificata in modo tale da impedirne la cristallizzazione. Questa infatti è accompagnata da una forte variazione di volume

specifico, e da un'elevata energia reticolare che costringe le catene a parallelizzarsi ed a irrigidirsi.

La trasformazione del polietilene lineare in elastomero era stata effettuata dalla « Du Pont » (6), creando delle irregolarità nella catena mediante clorurazione e solfoclorurazione. Occorrono però, a tale scopo, elevati tenori di cloro (27-35%) e le gomme così ottenute presentano proprietà dinamiche non buone a causa della diminuita flessibilità delle singole catene e della tendenza all'associazione tra gruppi polari di catene diverse.

I copolimeri lineari etilene-alfa-olefine, aventi una distribuzione statistica dei due monomeri sono invece, per larghi intervalli di composizione, polimeri amorfi che conservano buone proprietà dinamiche. Ciò perché le loro macromolecole possono essere considerate come catene di polietilene in cui una certa percentuale di atomi di idrogeno sono sostituiti statisticamente da gruppi laterali non polari, in quantità sufficiente per impedirne la cristallizzazione. I copolimeri etilene-alfa-olefine conservano buone doti di flessibilità anche a temperature notevolmente inferiori a quella ambiente. La loro temperatura di transizione del secondo ordine è intermedia tra quella dei due omopolimeri ed è tanto più bassa quanto maggiore è il loro contenuto in etilene.

La trasformazione in elastomeri vulcanizzati di questi polimeri allo scopo di studiarne le proprietà elastiche è stata da noi realizzata in un primo tempo secondo metodi già precedentemente applicati a polimeri idrocarburici saturi (ad es. al polietilene) ossia mediante:

a) reticolazione diretta del polimero con perossidi organici (ad es. con dicumilperossido)

b) reticolazione dei polimeri previamente clorosolfonati.

Si è ora deciso di pubblicare nella presente nota alcuni studi da noi da tempo condotti sulla clorosolfonazione delle alfa-olefine e loro copolimeri con etilene e sulle proprietà degli elastomeri che ne risultano, perché essi hanno permesso di ricavare dei dati utili per il raffronto della costituzione chimica e della struttura con le proprietà dei polimeri idrocarburici alifatici lineari.

Generalità sulla clorosolfonazione.

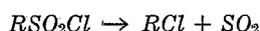
La clorosolfonazione degli idrocarburi paraffinici può essere condotta in modo agevole:

1) Per reazione dell'idrocarburo con una miscela di SO_2 e Cl_2 gassosi

2) Per reazione dell'idrocarburo con cloruro di solforile in presenza di opportuni catalizzatori.

Il primo metodo, noto come reazione di REED ⁽⁴⁾, impiega diversi rapporti tra Cl_2 ed SO_2 a seconda che si voglia ottenere un prodotto più o meno ricco in gruppi $-Cl$ accanto ai gruppi $-SO_2Cl$.

Per ottenere alti rapporti fra gruppi clorosolfonici e cloro conviene operare con rapporti molari $SO_2:Cl_2 = 1,1-3$. Il meccanismo della reazione è radicalico ⁽⁵⁾. Ad alta temperatura la reazione concorrente di clorurazione prevale sulla clorosolfonazione a causa anche della decomposizione dei gruppi clorosolfonici:



Il secondo metodo di clorosolfonazione è basato sull'impiego del cloruro di solforile ⁽⁶⁾ in presenza di so-

zioni principali è costituita dalla salificazione dei gruppi solfonici mediante ossidi metallici polivalenti. Meno importante è la partecipazione dei gruppi $-Cl$ ai processi di vulcanizzazione, nelle condizioni operative generalmente impiegate ⁽⁸⁾.

La clorosolfonazione delle poli-alfa-olefine.

Per la preparazione di elastomeri dalle poli-alfa-olefine abbiamo preferito impiegare i polimeri lineari testa-coda atattici amorfi a peso molecolare sufficientemente elevato ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾. A differenza del polietilene per la loro trasformazione in gomme vulcanizzabili è stato sufficiente introdurre lungo le loro catene un numero limitato di atomi di cloro e di gruppi clorosolfonici, evitando così di peggiorare sensibilmente le caratteristiche dinamiche delle macromolecole rispetto a quelle della catena idrocarbureica di partenza, a differenza di quanto si sarebbe riscontrato con una clorurazione più spinta.

Non è stato preso in considerazione, per la trasformazione in elastomeri, l'impiego delle poli-alfa-olefine isotattiche, cristalline, perchè in tale caso sarebbe sta-

TABELLA 1

Confronto tra i moduli al 200% di allungamento di polimeri amorfi clorosolfonati.

Polimero	Contenuto in cloro %	Contenuto in S %	Modulo al 200% kg/cm ²
Polipropilene	4,6	1,3	36
Polibutene-1	3,3	1,0	32
Poliesene	3,4	1,2	10

MESCOLA: Polimero clorosolfonato parti 100
PbO » 40
Colofonia » 5
MBT » 2
 Vulcanizzazione 150 °C × 40'.

stanze attivanti (ad es. basi piridiche, tiofenolo) mentre in presenza di tipici iniziatori radicalici (ad es. perossido di benzoile) la clorurazione prevale.

Anche in questo caso ad un innalzamento della temperatura di reazione corrisponde un abbassamento della resa relativa in gruppi clorosolfonici.

Premessa sulla clorosolfonazione del polietilene.

La reazione di REED è stata negli ultimi anni applicata con successo dalla Du Pont come mezzo per provvedere le catene del polietilene di gruppi reattivi, suscettibili di dar luogo a reazioni di reticolazione in particolari condizioni ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾. L'elastomero ottenuto dal polietilene clorosolfonato ha il nome commerciale di *Hypalon*. L'*Hypalon* contiene, oltre ad un quantitativo opportuno di gruppi clorosolfonici (in genere 1 gruppo $-SO_2Cl$ per ogni 100 atomi di carbonio), un quantitativo notevole di gruppi cloro (in genere un gruppo $-Cl$ per ogni 6-7 atomi di carbonio) necessario per trasformare il polietilene in un prodotto amorfo, plastico.

Il meccanismo di vulcanizzazione dell'*Hypalon* può coinvolgere vari tipi di reazioni, che interessano principalmente il gruppo clorosolfonico ⁽⁷⁾. Una delle rea-

TABELLA 2

Caratteristiche principali di polipropilene clorosolfonati e vulcanizzati al variare del tenore in gruppi clorosolfonici.

Contenuto in cloro %	Contenuto in zolfo %	Carico di rottura kg/cm ²	Modulo al 200% kg/cm ²	Allungamento a rottura %
4,6	1,3	84	36	500
5,7	1,5	170	74	420
8,8	2,6	157	106	335
10,7	2,9	203	123	357

Miscela e vulcanizzazione come dalla tabella 1.

to necessario introdurre nelle catene forti quantità di cloro per renderle amorfe. Dopo clorurazione, le macromolecole così ottenute sono piuttosto rigide e mostrano un comportamento elastomerico solo a temperature superiori a quella ordinaria.

La clorosolfonazione delle poli-alfa-olefine amorfe è stata effettuata su soluzioni di polimero in tetracloruro di carbonio, sia con miscele di cloro e di anidride solforosa, sia con cloruro di solforile in presenza di iniziatori adatti. Questo secondo metodo è stato da noi messo a punto e preferito al precedente per la sua maggior semplicità e per la possibilità di ottenere prodotti clorosolfonati più omogenei, anche operando con soluzioni più concentrate di polimero.

I parametri più importanti che influiscono sulle proprietà dei prodotti clorosolfonati delle poli-alfa-olefine sono rappresentati dal contenuto in cloro e zolfo (espresso come rapporto tra gruppi $-Cl$ e gruppi $-SO_2Cl$ nel polimero) e dal peso molecolare (viscosità intrinseca) del polimero clorosolfonato.

Nella clorosolfonazione si è cercato quindi di ottenere la resa migliore nella solfoclorurazione, limitando al minimo possibile la concorrente clorurazione.

TABELLA 3

Confronto delle caratteristiche di clorosolfonati vulcanizzati, in relazione all'agente vulcanizzante impiegato.

Polimero	Conte- nuto in cloro %	Conte- nuto in zolfo %	Mescola a base di ossidi metallici				Mescola a base di tiourea			
			Carico di rottura kg/cm ²	Allunga- mento a rottura %	Modulo al 200% kg/cm ²	Durezza Shore A	Carico di rottura kg/cm ²	Allunga- mento a rottura %	Modulo al 200% kg/cm ²	Durezza Shore A
Polibutene-1	5,0	1,6	40	600	26	—	27	330	17	48
Poliesene-1	10,9	0,56	55	840	10	—	36	600	3	30
Copolimero etilene- propilene $[\eta] = 1,6$	4,4	1,03	200	620	39	64	52	430	17	55

MESCOLA A BASE DI OSSIDI METALLICI

Polimero clorosolfonato	p 100
PbO	» 40
Colofonia	» 5
2-Mercaptobenzotiazolo	» 2

MESCOLA A BASE DI TIUREA

Polimero clorosolfonato	p 100
Tiourea	» 10,5
Colofonia	» 2,5
Vulcanizzazione: 150 °C × 30'.	

Durante la clorosolfonazione, come durante la clorurazione dei polimeri delle α -olefine, intervengono normalmente delle reazioni di degradazione, dovute alla presenza di radicali liberi. Poichè nel nostro caso i quantitativi di zolfo e particolarmente di cloro introdotti erano limitati, la degradazione del polimero è stata contenuta entro limiti piuttosto ristretti.

Per quanto riguarda la reazione di clorosolfonazione delle poli- α -olefine, sono state fatte le seguenti osservazioni sui principali parametri che maggiormente influiscono su di essa.

MODALITÀ DELL'INTRODUZIONE DEL CLORURO DI SOLFORILE NEL SISTEMA.

Secondo KHARASCH (6) un eccesso di cloruro di solforile avrebbe in genere un effetto inibitore sulla clorosolfonazione degli idrocarburi, per cui conviene introdurlo gradualmente. Questo effetto inibitore non è stato da noi notato in modo rilevante, probabilmente a causa dei piccoli quantitativi impiegati di questo reagente, per cui l'introduzione del cloruro di solforile tutto in una volta ha potuto essere effettuata senza inconvenienti pratici.

TEMPERATURA DI REAZIONE.

La temperatura di reazione esercitava un effetto sensibile sul rapporto tra gruppi $-SO_2Cl$ e gruppi $-Cl$ nel polimero clorosolfonato, nel senso che un aumento della temperatura di reazione provocava una diminuzione di tale rapporto. A temperature comprese tra 40 e 60 °C la velocità di reazione ed il valore del rapporto erano soddisfacenti. A temperature superiori ai 70 °C la clorurazione era nettamente favorita.

IMPIEGO DI INIZIATORI.

In assenza di iniziatori la reazione tra cloruro di solforile e polimero era molto lenta e dava luogo a prodotti contenenti piccole quantità di cloro e non contenenti zolfo, anche operando in presenza di luce. In presenza di perossido di benzoile si aveva scarsa clorurazione e solfoclorurazione, mentre in presenza di certe basi secondo LEWIS (ad es. di piridina), si otteneva una reazione rapida che in opportune condizioni, portava alla formazione di un gruppo $-SO_2Cl$ per ogni due gruppi $-Cl$ nel polimero.

EFFETTO DELLA LUCE.

L'illuminazione del reattore mediante una lampada ad incandescenza influiva sensibilmente sulla velocità della reazione, quando essa era condotta a temperature prossime ai 50 °C ossia nelle condizioni migliori per avere i maggiori rapporti tra gruppi $-SO_2Cl$ e gruppi $-Cl$.

INFLUENZA DEI TEMPI DI REAZIONE.

La reazione di clorosolfonazione era praticamente terminata dopo 30' dalla fine dell'aggiunta del cloruro di solforile. Dopo tale tempo proseguivano invece con velocità ridotta, le reazioni di clorurazione e le reazioni degradative.

IMPIEGO DI MISCELE GASSOSE $SO_2 + Cl_2$.

La clorosolfonazione mediante l'impiego di miscele $SO_2 + Cl_2$ (rapporto molare uguale a 3) forniva rapporti tra gruppi $-SO_2Cl$ e gruppi $-Cl$ sufficientemente elevati anche in assenza di iniziatori, quando la reazione veniva condotta in presenza di luce.

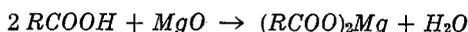
TABELLA 4

Confronto della resa elastica e della temperatura di minima resa elastica di vari elastomeri.

Elastomero	Resa elastica a 20 °C %	Resa elastica a 90 °C %	Temp. di minima resa elastica, °C
Polipropilene clorosolfonato (vulcanizzato con 40 p PbO)	22	50	+ 5
Poliesene clorosolfonato (vulcanizzato con 40 p PbO)	36	74	— 20
Copolimero etilene-propilene (50% di propilene in peso) clorosolfonato (vulcanizzato con 40 p PbO)	61	75	— 35
Copolimero etilene-butene (32% di butene in peso) clorosolfonato (vulcanizzato con 40 p PbO)	67	80	— 50
Gomma IIR vulcanizzata, contenente 50% di carica semi-attiva	19	78	— 30
Gomma SBR vulcanizzata, contenente 50 p di carica attiva	49	—	— 40

Vulcanizzazione delle poli-alfa-olefine clorosolfonate.

La vulcanizzazione dei polimeri clorosolfonati è stata da noi inizialmente effettuata con metodi già sperimentati nella vulcanizzazione dell'*Hypalon*, basati sull'impiego di ossido di piombo (PbO) o di magnesio, acido abietico (contenuto nella colofonia), ed acceleranti di vulcanizzazione. La funzione dell'ossido di piombo è quella di agire da agente reticolante per salificazione dei gruppi solfonici e di fissare l'acido cloridrico liberatosi durante la vulcanizzazione. La funzione dell'acido abietico è stata attribuita da alcuni Autori (7) alla liberazione, per salificazione nelle condizioni di vulcanizzazione, di acqua che provoca l'idrolisi dei gruppi clorosolfonici,



dove R' è una catena idrocarburica polimerica.

L'idrolisi dei gruppi clorosolfonici favorisce la loro successiva reazione con gli ossidi metallici.

L'azione degli acceleranti di vulcanizzazione (mercaptobenzotiazolo, dipentametilene tiuramtetrasolfuro ecc.) è meno chiara. Essi comunque hanno una leggera azione vulcanizzante anche da soli sui polimeri clorosolfonati, probabilmente attraverso reazioni a cui partecipano i doppi legami formati per deidroclorurazione.

Abbiamo pure eseguito delle vulcanizzazioni adoperando come agenti vulcanizzanti sostanze organiche come le diammine, che reagiscono molto rapidamente con i gruppi clorosolfonici (dando le rispettive solfonammidi) e la tiourea. I vulcanizzati così ottenuti hanno il vantaggio sui vulcanizzati contenenti ossidi metallici di mascherare in minore misura le proprietà elastomeriche delle catene macromolecolari. Infatti gli ossidi metallici vengono impiegati normalmente in forte eccesso ed hanno perciò anche un effetto parallelo di carica rinforzante che tende ad attenuare le differenze tra un polimero e l'altro. I polimeri clorosolfonati, vulcanizzati con queste sostanze organiche, in assenza di cariche rinforzanti, hanno però caratteristiche di resistenza meccanica nettamente inferiori ai polimeri vulcanizzati in presenza di ossidi metallici.

Abbiamo notato che i polimeri clorosolfonati tendono a dare reazioni di reticolazione anche per semplice riscaldamento, probabilmente a causa di decomposizioni radicaliche dei gruppi clorosolfonici, con successive reazioni di accoppiamento tra i radicali. Un certo grado di reticolazione si osserva infatti anche in presenza di ossidi o di idrossidi di metalli monovalenti (7).

Proprietà fisiche dei polimeri clorosolfonati e dei loro vulcanizzati.

PLASTICITÀ DEI POLIMERI CLOROSOLFONATI.

La plasticità dei polimeri amorfi delle alfa-olefine aumenta con l'aumentare della lunghezza delle catene laterali (per lo meno nei casi qui considerati di catene laterali fino a quattro atomi di carbonio). Questo effetto si verifica anche nei polimeri clorosolfonati ed è in relazione con l'abbassamento della temperatura di transizione del secondo ordine passando dal polipropilene al poliesene.

Inoltre la plasticità dipende in modo marcato dal peso molecolare medio e dalla curva di distribuzione

dei pesi molecolari. Abbassando il peso molecolare medio del polimero, la plasticità aumenta; occorre però tener presente che, oltre un certo limite, la presenza di bassi pesi molecolari può portare a prodotti vulcanizzati aventi scarse caratteristiche meccaniche. E' da tener presente che il peso molecolare di questi polimeri non viene sensibilmente ridotto per masticazione anche se protratta per lunghi tempi e conseguentemente non si ottengono, in questo modo, miglioramenti nella plasticità.

Nel caso dei copolimeri etilene-alfa-olefine un'accurata regolazione del peso molecolare nella polimerizzazione e dell'omogeneità di composizione porta a buoni valori di plasticità.

MODULI DEI POLIMERI CLOROSOLFONATI VULCANIZZATI.

I moduli ricavati dalla curva carico-allungamento dei polimeri vulcanizzati, dipendono principalmente dai seguenti fattori oltre che dal grado di reticolazione del polimero:

1) a parità di grado di reticolazione, passando dal polipropilene al poliesene, i moduli diminuiscono per effetto dell'azione plastificante dei gruppi laterali non ramificati (tabella 1), dovuta alla loro aumentata flessibilità ed alla loro incapacità di cristallizzare (a differenza dei gruppi laterali paraffinici contenenti più di 10 atomi di carbonio).

2) la presenza eventuale di tratti di catena principale cristallizzabili (polimeri a stereoblocchi isotattici) aumenta notevolmente i moduli specie ai bassi allungamenti

3) i sostituenti polari, come i gruppi clorosolfonici o i gruppi cloro, tendono ad aumentare i moduli, sia aumentando il grado di reticolazione sia per interazioni polari (tabella 2)

4) la vulcanizzazione con ossidi metallici bivalenti dà luogo a moduli molto più elevati che non con composti organici bifunzionali (diammine, tiourea) (tabella 3).

CARICO DI ROTTURA ED ALLUNGAMENTO A ROTTURA.

Il carico di rottura di questi elastomeri clorosolfonati può essere molto elevato (fino a 250 kg/cm²), anche per vulcanizzati senza nerofumo; ciò si verifica principalmente quando il quantitativo di gruppi clorosolfonici è sufficiente per una buona vulcanizzazione, il peso molecolare del polimero è abbastanza elevato e quando la vulcanizzazione viene eseguita con ossidi metallici. Vulcanizzando i polimeri clorosolfonati con diammine o tiourea, in assenza di cariche rinforzanti, i carichi di rottura sono invece piuttosto bassi.

L'allungamento a rottura diminuisce considerevolmente con l'abbassarsi del peso molecolare del polimero; infatti in questi casi, per avere una vulcanizzazione sufficiente, bisogna aumentare il numero di gruppi clorosolfonici, con conseguente diminuzione del numero di unità monomeriche comprese tra due legami trasversali.

Per quanto riguarda l'influenza del tipo di polimero impiegato, si sono notati carichi di rottura più bassi sul poliesene clorosolfonato e vulcanizzato con ossidi metallici, in confronto con le altre polialfaolefine e con i copolimeri etilene-alfa-olefine. Ciò può essere anche attribuito alla maggior sezione media della catena e quindi ad un minor numero di catene principali orientate per stiro a parità di sezione.

RESA ELASTICA.

La resa elastica è uno dei parametri su cui maggiormente influisce la natura della catena del polimero di partenza. Come si è detto sopra, tale proprietà dipende principalmente dalla flessibilità della catena e dalla temperatura di transizione del secondo ordine. A temperatura ordinaria la resa elastica aumenta, nel caso delle poli-alfa-olefine, passando dal polipropilene al poliesene. Solo in quest'ultimo caso si ottengono proprietà dinamiche soddisfacenti. Risultati nettamente migliori si ottengono per le gomme ottenute dai copolimeri etilene-alfa-olefine, a causa della elevata flessibilità dei tratti amorfi di catena costituiti da sequenze di gruppi metilenici.

Riportiamo nella tabella 4 i valori di resa elastica di polimeri e copolimeri delle α -olefine in confronto con gomme sintetiche note.

Quando il quantitativo di gruppi clorosolfonici venga limitato al valore necessario per una soddisfacente vulcanizzazione del polimero ed il contenuto di cloro al minimo valore possibile, le proprietà dinamiche del materiale risultano solo leggermente inferiori rispetto a quelle dell'idrocarburo polimerico originario vulcanizzato (ad es. mediante vulcanizzazione con perossidi organici) non modificato per introduzione di gruppi polari prima della vulcanizzazione.

Conclusioni.

Lo studio della clorosolfonazione e della vulcanizzazione delle poli alfa-olefine atattiche e dei loro copolimeri con etilene dimostra che:

1) occorre, in confronto col polietilene, una molto minor percentuale complessiva di gruppi cloro e clorosolfonici per trasformare questi polimeri in elastomeri vulcanizzabili;

2) le loro proprietà elastiche sono superiori a quelle del polietilene solfoclorurato a causa del ridotto numero di gruppi polari presenti;

3) i moduli elastici diminuiscono e la resa elastica e la plasticità aumentano, passando dal polipropilene al poliesene con l'aumentare della lunghezza del gruppo laterale paraffinico;

4) il carico di rottura dei polimeri delle alfa-olefine, clorosolfonati, e vulcanizzati con ossidi metallici può raggiungere valori assai elevati anche in assenza di cariche rinforzanti.

5) i copolimeri dell'etilene con le alfa-olefine presentano caratteristiche elastiche migliori, in particolare a bassa temperatura, dei corrispondenti omeopolimeri delle alfa-olefine, a causa delle minori temperature di transizione e della maggiore flessibilità dei tratti di catena costituiti da sequenze di gruppi metilenici.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, *Brev. Italiano* N. 537.429 (6 agosto 1954).
- (2) P. J. FLORY, ACS Meeting, Chicago 7-12 sett. 1958.
- (3) A. MC. ALEVY, *U.S. Patent* 2.416.061 (18 feb. 1947); *U.S. Patent* 2.586.363 (19 feb. 1952).
- (4) D. STRAIN, *U.S. Patent* 2.534.078 (12 dic. 1950).
- (5) P. REED, *U.S. Patent* 2.046.090 (giugno 1930).
- (6) H. J. SCHUMACHER, J. STAUFF, *Z. angew. Chem.* 55, 341 (1942).
- (6) M. S. KHARASCH, H. C. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2142 (1939).
- (6) M. S. KHARASCH, A. T. READ, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3089 (1939).
- (7) R. R. WARNER, *Rubber Age* 71, 205 (1952).
- (7) R. E. BROOKS, *India Rubber World* 127, 791 (1953).
- (7) M. A. SMOOKS, *ibid* 128, 54 (1953).
- (7) W. F. BUSSE, *ibid* 128, 348 (1953).
- (8) W. F. BUSSE, *J. Polymer Sci.* 12, 599 (1954).
- (9) G. NATTA, *Chimie et Industrie* 77, 1009 (1957); *Materie Plastiche* 7, 541 (1957).
- (9) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957).
- (10) G. NATTA, M. BRUZZONE, G. BORSINI, *Brev. Italiano* N. 564.806 (20 apr. 1956).

Ricevuto il 14 aprile 1960.

Elastomères en partant de polymères et copolymères chlorosulfonés des alpha-oléfines

On reporte les résultats obtenus dans les épreuves de chlorosulfuration et de successive vulcanisation des poly-alpha-oléfines atactiques et des copolymères de l'éthylène avec les alpha-oléfines. La vulcanisation de ces polymères à travers la chlorosulfuration a été faite surtout pour avoir une première évaluation de leurs propriétés élastomériques en fonction de leurs constitution chimique et de leur structure. Cela a été possible grâce au bas contenu en groupes chlore et chlorosulfureux nécessaires pour une bonne vulcanisation, au haut poids moléculaire et à l'absence de cristallinité des polymères examinés.

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE

Elastomers From Chlorosulphonated α -Olefin Polymers and Copolymers

Results obtained in the chlorosulphonation and subsequent curing tests of atactic poly- α -olefins and of the ethylene- α -olefin copolymers are reported.

The curing of these polymers through chlorosulphonation has been used for a preliminary evaluation of their elastomeric properties in function of their chemical constitution and structure. This was possible owing to the small amount of chlorine and chlorosulphonic groups necessary for a good curing, to the high molecular weight and to the lack of crystallinity of the examined polymers.

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE

Elastomere aus chloresulfonierten Polymeren und Kopolymeren der Alpha-Olefine

Es wird über die bei Chloresulfurierungs- und darauffolgende Vulkanisations- Proben an ataktischen Poly- α -olefinen und an Copolymeren des Aethylens mit α -Olefinen erhaltenen Ergebnisse berichtet. Die Vulkanisierung dieser Polymerer mittels Chloresulfurierung ist insbesondere für eine vorläufige Abschätzung der elastischen Eigenschaften dieser Produkte in Funktion ihrer chemischen Konstitution und ihrer Struktur benutzt worden. Dies ist durch den niedrigen Gehalt an Chlor- und Chloresulfon-Gruppen, der zu einer guten Vulkanisierung notwendig ist, sowie durch das hohe Molekulargewicht und durch das Fehlen von Kristallinität in den untersuchten Polymeren ermöglicht worden.

G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE